ÜBER DIE EINWIRKUNG VON PHENOXYACETYLCHLORID AUF BENZOL-HOMOLOGE SOWIE PHENOLÄTHER UND EINE NEUE SYNTHESE DES CUMARANONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

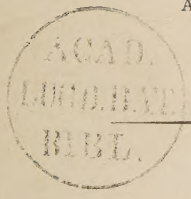
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

PAUL ATENSTÄDT

APOTHEKER

AUS SCHIRGISWALDE IN SACHSEN.



ROSTOCK

CARL BOLDT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI

1902.

Referent: Herr Professor Dr. **Stoermer.**

SEINEM LIEBEN ONKEL OTTOKAR

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0140

Allgemeiner Teil.

Lässt man auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid entweder ein aromatisches oder ein aliphatisches Säurechlorid einwirken, so wird unter Austritt von Chlorwasserstoffsäure ein Benzolwasserstoffatom durch einen Säurerest ersetzt, wobei sich ein Keton bildet.

So entsteht z. B. aus Benzol und Benzoylchlorid Benzophenon, aus Benzol und Acetylchlorid Acetophenon:

1. $C_6H_6 + C_6H_5CO\,Cl = C_6H_5CO\,C_6H_5 + H\,Cl$.
2. $C_6H_6 + CH_3CO\,Cl = C_6H_5CO\,CH_3 + H\,Cl$.

Diese äusserst wichtige Synthese wurde im Jahre 1877 von den französischen Chemikern Friedel und Crafts[1] aufgefunden.

Nach den ersten Angaben dieser Autoren ist das Verfahren folgendermassen:

In einen trockenen, geräumigen Kolben giesst man eine nicht zu geringe Menge wasserfreien Schwefelkohlenstoff oder wasserfreien Petroläther, trägt das Aluminiumchlorid ein, setzt den Rückflusskühler auf, und giebt mittels eines Tropftrichters das Gemisch aus Kohlenwasserstoff, Halogenverbindung und Verdünnungsmittel in kleinen Mengen zu, indem man kräftig schüttelt und abwartet, bis die unter starker Halogenwasserstoffentwickelung und

[1] Ann. chim. phys. VI. 1. 449—532.

freiwilliger Erwärmung vor sich gehende Reaktion nachgelassen hat.

Bei einigen Körpern ist es zweckmässig, das Aluminiumchlorid in das Gemisch aus Kohlenwasserstoff und Verdünnungsmittel in kleinen Mengen nach und nach hinzuzugeben.

Wenn alles eingetragen ist, so erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Halogenwasserstoffentwickelung nahezu aufhört, wobei die Reaktion oft ohne äussere Wärmezufuhr zu Ende geht. Eine längere Einwirkung als höchstens zwölf bis fünfzehn Stunden ist niemals günstig.

Das Aluminiumchlorid dient bei dieser Reaktion als Überträger und bildet mit dem neuentstandenen Kohlenwasserstoffe eine Doppelverbindung.

Letztere ist in trockener Atmosphäre beständig, zersetzt sich jedoch sofort bei der Berührung mit Wasser, indem unter Wärmeentwickelung das Aluminiumchlorid in Lösung geht und der neue Kohlenwasserstoff sich abscheidet.

Als Überträger wurden auch Zink- und Eisenchlorid ermittelt. Dieselben fanden ihre Anwendung in der Technik, während das Aluminiumchlorid bei kleinen Versuchen im Laboratorium seinen Platz behauptete.

Gattermann[1] hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass der glatte Verlauf bei der Friedel und Crafts'schen Reaktion wesentlich von der Reinheit des Aluminiumchlorides abhängt. Er stellte letzteres durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf erhitztes Aluminium her, ein Verfahren, welches noch heute allgemein angewendet wird. Biltz[2] andererseits hat beobachtet, dass in gewissen Fällen reines, frisch bereitetes Aluminiumchlorid lediglich zerstörend wirkt, und ein altes, schon etwas korrodiertes Präparat vorzuziehen ist.

---

[1] Berichte 25. 3521.

[2] Berichte 26. 1960.

Was die Ausbeuten nach dieser Darstellungsweise anlangt, so sind dieselben nicht sehr günstig. Es werden bei der Bildung des Acetophenons durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzol kaum 20 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Die hierbei zuerst entstehende metallorganische Verbindung $C_6H_5AlCl_2$ reagiert nämlich nur dann mit Acetylchlorid, wenn die entstehende Salzsäure aus dem Gemenge entfernt wird. Dieses erfolgt gewöhnlich durch Erhitzen, bei höherer Temperatur aber wirkt Aluminiumchlorid zersetzend auf das entsprechende Keton, sodass hierbei immer viel Harz entsteht.

Nach einem von dem Franzosen A. Verley[1] aufgefundenem Verfahren wird die Chlorwasserstoffsäure unter Vermeidung von Erhitzen im Vakuum durch Absaugen, und zwar in der Kälte, in folgender Weise entfernt: In ein mit Eis zu kühlendes, absolut trockenes Gefäss wird ein Molekül Aluminiumchlorid mit überschüssigem Kohlenwasserstoff gegeben, das Gefäss evakuiert und dann tropfenweise das Säurechlorid-bromid oder -jodid zugefügt.

Auf diese Weise werden Nebenreaktionen und Harzbildung vermieden; die ganze Operation kann auch bei Anwendung grösserer Mengen in $1^1/_2$ bis 2 Stunden vollendet sein.

Zur Herstellung von Ketonen ist es notwendig, dass wenigstens 1 Molekül Aluminiumchlorid pro Molekül der dargestellten Verbindung angewandt wird.

A. Verley hat mittels dieser Methode eine Reihe von Ketonen dargestellt, bei denen die Ausbeute selten kleiner als 80 % war, so das Tolylmethylketon durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Toluol, das Xylylmethylketon durch Einwirkung von Essigsäurechlorid auf m-Xylol, und das Methyl-p-cymylketon durch Einwirkung desselben Chlorides auf p-Cymol.

---

[1] Bull. Soc. Chim. Paris III. 17. 906.

J. Boeseken[1] hat kürzlich bewiesen, dass die Bildung der rein aromatischen Ketone in drei Phasen erfolgt, was durch folgende Formeln erläutert werden soll:

1. $Ar.CO.Cl + AlCl_3 = Ar.CO.Cl.AlCl_3$.
2. $Ar.CO.Cl.AlCl_3 + Ar_1H = Ar.CO.Ar_1.AlCl_3 + HCl$.
3. $Ar.CO.Ar_1AlCl_3 + nH_2O = Ar.CO.Ar_1 + AlCl_3.nH_2O$.

Ihm ist es auch gelungen, die einzelnen Verbindungen zu isolieren. So erhielt er durch Einwirkung von Acetylchlorid und feingepulvertem Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bei — 10° ein Additionsprodukt von der Formel:

$$CH_3CO\,Cl.AlCl_3,$$

eine hellgelbe, gummiartige Masse, die bei niederer Temperatur beständig ist und mit durch Schwefelkohlenstoff verdünntem Benzol bei 0° unter Salzsäureentwickelung die Verbindung

$$C_6H_5CO.CH_3AlCl_3$$

liefert, einen krystallinischen Körper vom Schmelzpunkt 64°, der mit Eiswasser reines Acetophenon liefert.

Während Friedel und Crafts diese Reaktion nur zur Einführung der verschiedenen Radikale in aromatische Kohlenwasserstoffe anwandten, zeigten Leuckart und Schmidt[2] und später Gattermann[3], dass auch Phenoläther die Friedel-Crafts'sche Reaktion eingingen.

Gattermann untersuchte die Einwirkung von Säurechloriden auf Phenoläther und erhielt hierbei Ketone.

Von diesem Forscher sind das Acetylanisol, Acetylphenetol, die Acetyl- und Benzoylderivate der α- und β-Naphtylmethyl-Aethyläther dargestellt worden.

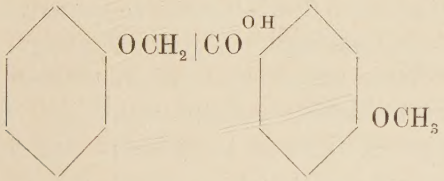
Gattermann[4] hat ferner die Konstitution dieser Ketone durch Oxydation derselben festgestellt und gefunden, dass der Eintritt des Säurerestes in den Kohlenwasser-

[1] Chem. Centralblatt 1901. 1. 1263.
[2] Berichte 18, 2338.
[3] Berichte 22, 1129.
[4] Berichte 23, 1202.

stoffen sowohl wie in den Phenoläthern stets in der p-Stellung zum Alkylreste erfolgt, bei etwaiger Besetzung derselben in der o-Stellung. So resultierte aus dem Acetylanisol, welches der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung unterworfen wurde, die Anissäure.

Dem Keton war demnach die folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben:

Analog wurde auch aus dem durch Einwirkung von Phenoxyessigsäurechlorid auf Anisol erhaltenen, unten beschriebenen Anisylphenoxymethylketon durch Oxydation mittels Chamäleonlösung Anissäure, und auf gleiche Weise aus dem Xylylphenoxymethylketon m-Xylylcarbonsäure erhalten:



Mir wurde die Aufgabe zu teil, die Einwirkung von Phenoxyacetylchlorid auf Benzol-Homologe, Phenoläther, sowie Thiophen zu prüfen, um von diesen ausgehend womöglich zu phenylsubstituierten Cumaronen zu gelangen.

Versuche, den Thiophenring mit Phenoxyessigsäurechlorid in Reaktion zu bringen und ein Phenoxyacetylthiophen

herzustellen, fielen negativ aus. Dagegen zeichnen sich die Ketone, die durch Einwirkung von obengenanntem Chlorid auf Benzol-Homologe und Phenoläther erhalten wurden, hinsichtlich der Haftfähigkeit der Phenoxygruppe durch grosse Beständigkeit aus. Gabriel[1] war es gelungen, salzsaures δ-Phenoxybutylamin durch vierstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschlussrohr auf 180 bis 185° glatt in Phenol und Chlorbutylamin überzuführen:

$$C_6H_5O.CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2, HCl + HCl =$$
$$C_6H_5OH + Cl.CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2 HCl.$$

Gestützt auf dieses Verhalten versuchte ich in den von mir dargestellten Verbindungen die Abspaltung des Phenoxylrestes zu bewirken, aber leider mit negativem Erfolge; dagegen gelang der Versuch bei dem Xylylphenoxymethylketon durch Behandeln desselben in derselben Weise mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°); allerdings war hierbei nur die Bildung von Phenol im Reaktionsprodukte nachzuweisen; ein Dimethylmonochloracetophenon dagegen zu isolieren war nicht möglich:

$$\begin{array}{r|l} C_6H_5O & CH_2CO\,C_6H_3(CH_3)_2 \\ H & Cl \end{array}$$

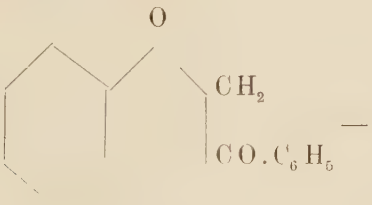
Versuche, diese Ketone mit Oxyaldehyden (o- und p-Oxybenzaldehyd) sowie mit β-Naphtolaldehyd mittels konzentrierter Salzsäure oder nach Claisen mittels Natriumäthylat zu Farbstoffen, sogenannten Oxybenzalverbindungen:

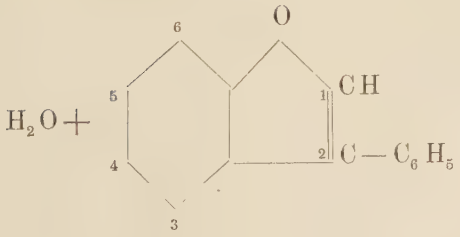
[1] Berichte 24, 3231.

$$C_6H_5OCH_2COC_6H_5 + C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5O.C.CO.C_6H_5\\\|\\CH.C_6H_4.OH\end{matrix} + H_2O$$

zu condensieren, schlugen fehl; es entstanden nur schmierige, braungelbe Massen, aus denen die gewünschten Körper auf keinerlei Weise zu isolieren waren.

Der Hauptzweck zur Darstellung der Ketone war, wie bereits kurz erwähnt, der, dieselben durch Condensation in Cumaronderivate überzuführen, um so von dem Phenoxyacetophenon, dem Tolyl- und dem Xylylphenoxymethylketon zu einem 2-Phenyl, 2-Tolyl und 2-Xylylcumaron zu gelangen:

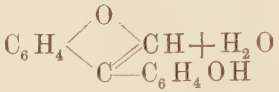




Leider aber erwiesen sich bei meinen Versuchen sämtliche in Anwendung gebrachte Condensationsmittel als unbrauchbar, obwohl die Condensation leicht gelingt, wenn an Stelle des 2-Phenylrestes sich Methyl befindet. Auch bei dem Oxyphenylphenoxymethylketon, welches aus dem Anisylphenoxymethylketon durch Abspaltung der Methylgruppe mittels konzentrierter Salzsäure erhalten

worden war, fand eine Ringbildung zum 2-Oxyphenylcumaron nicht statt:

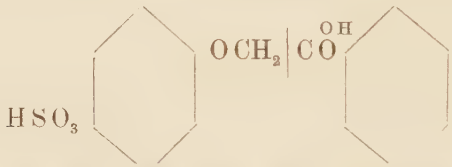
$$C_6H_5.OCH_2CO.C_6H_4OH =$$



$$C_6H_4 \begin{cases} O \\ \\ C \end{cases} \begin{matrix} CH \\ \\ C_6H_4OH \end{matrix} + H_2O$$

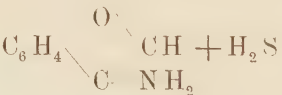
Auf pyrogenem Wege, beim Durchleiten der Dämpfe der im Vakuum zum Sieden gebrachten Substanzen durch eine rotglühende Glasröhre die Ringbildung zu bewirken, erwies sich ebenfalls als unmöglich.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure jedoch war der Sulfonsäurerest in den Phenoxylkern, nicht in den Benzolkern eingetreten, was dadurch bewiesen wurde, dass bei der Oxydation der entstandenen Phenoxyacetophenonsulfosäure mit Kaliumpermanganat Benzoesäure aufgefunden wurde:



Wie bekannt, sind für die Cumaronsynthesen die Phenoxylverbindungen von grosser Wichtigkeit. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. R. Stoermer versuchte ich nun, vom Phenoxyessigsäurethioamid ausgehend, zu einem 2-Amidocumaron zu gelangen, wobei die Ringschlussbildung durch direkte Abspaltung von Schwefelwasserstoff mittels concentrierter Schwefelsäure erfolgen sollte:

$$C_6H_5.OCH_2CS.NH_2 =$$

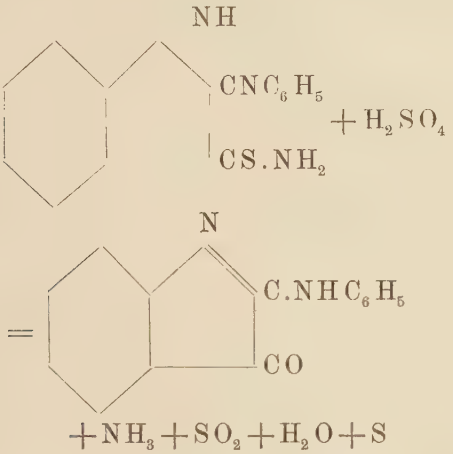


$$C_6H_4 \begin{cases} O \\ \\ C \end{cases} \begin{matrix} CH \\ \\ NH_2 \end{matrix} + H_2S$$

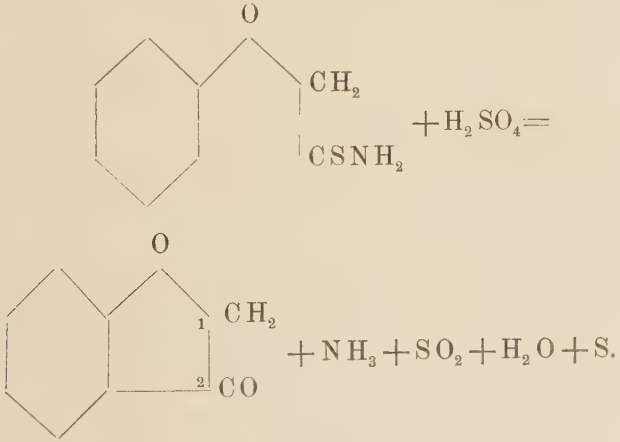
Nach einem von J. R. Geigy & Co., Basel,[1] dargestellten Verfahren zur Gewinnung des α-Isatinanilides

[1] Kaiserl. Patentschrift Nr. 113980. Kl. 12p.

durch Eintragen des Thioamides des Hydrocyancarbodiphenylimides in erwärmte concentrierte Schwefelsäure



lag es nahe, dass auch hier bei dem Thioamid der Phenoxyessigsäure eine ähnliche Umsetzung stattfinden könnte, welche alsdann zum Cumaranon führen würde:



Jedoch statt der gewünschten Bildung von Cumaranon trat Zerfall des Phenoxyessigsäurethioamides in Fettsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff ein.

Ebenso ergebnisslos verlief der Versuch, aus dem Phenoxyessigsäureanilid durch Abspaltung von Wasser zu einem Phenylamidocumaron zu kommen.

$$C_6H_5OCH_2CONHC_6H_5 =$$

$$+ H_2O$$

Mit der Darstellung des Phenoxyacetophenons aus Phenoxyessigsäurechlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid hat sich zuerst A. J. Vandevelde beschäftigt. Derselbe will nach anfangs vergeblichen Versuchen[1] zuletzt doch noch dieses Keton, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, als eine bei 255—257° siedende syrupartige Flüssigkeit erhalten haben[2]. Dies kann jedoch nicht zutreffend sein, da das Phenoxyacetophenon bereits früher schon von Möhlau[3] unter den Bezeichnungen Acetophenonphenyläther und Benzoylmethyläther des Phenols $C_6H_5CO\,CH_2\,O\,C_6H_5$ durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Phenolnatrium in farblosen, bei 72° schmelzenden Prismen erhalten worden ist.

Daher wurde dies nachgearbeitet, und das durch Einwirkung von Phenoxyacetylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene und mit Wasser vorsichtig zersetzte Reaktionsprodukt der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Hierbei wurde aber nur in geringer Menge Phenoxyacetophenon erhalten, dagegen als Hauptproduct das Cumaranon (Schmelzpunkt 101°).

Aus dem im Destillationskolben verbleibenden braungelben, öligen Rückstande konnte auch in geringer Menge der Benzoylmethyläther des Phenols im krystallisierten Zustande isoliert werden.

[1] Chem. Centralblatt 1897. 1. 1120.
[2] Chem. Centralblatt 1899. 2. 91.
[3] Berichte 15. 2497.

Die Bildung des Cumaranons aus dem Phenoxyacetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid beruht auf intramolekularer Abspaltung von Salzsäure und Ringschlussbildung, wie folgt:

$$C_6H_5OCH_2COCl = C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>CH_2 + HCl$$

Analog konnte auch aus dem α-Phenoxypropionsäurechlorid bei gleicher Behandlungsweise 1-Methylcumaranon erhalten werden.

$$C_6H_5OCH(CH_3).COCl = C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>CH.CH_3 + HCl$$

Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind erheblich besser als wie bei der Darstellung aus Phenoxyessigsäure (s. u.).

In ähnlicher Weise hat R. E. Hughes[1] die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloride von Benzolcarbonsäuren, so auf das Zimmt- und das Hydrozimmtsäurechlorid untersucht, aber hierbei nur schlecht zu charakterisierende Reaktionsprodukte erhalten; dagegen ist es Kipping[2] gelungen, aus Hydrozimmtsäurechlorid und Aluminiumchlorid in Ligroïnlösung α-Hydrindon darzustellen:

$$C_6H_4\boxed{H}CH_2-CH_2CO\boxed{Cl} = HCl + C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2$$

ferner aus Phenylbuttersäurechlorid[3] und Aluminiumchlorid durch intramolekulare Condensation α-Ketotetrahydronaphtalin,

$$C_6H_4\boxed{H}CH_2CH_2CH_2CO\boxed{Cl} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}> + HCl$$

---

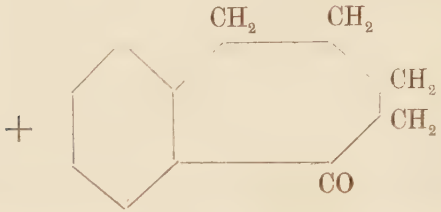
[1] Proc. Chem. Soc. 1891. 70.

[2] Soc. 65. 485.

[3] Proceedings Chem. Soc. 1898/99. No. 202. 4–5.

und aus dem Phenylvaleriansäurechlorid[1] und Aluminiumchlorid das Phenoheptanon.

$$C_6H_4\boxed{H}(CH_2)_4CO\boxed{Cl} = HCl$$



Derartige intramolekulare Kondensationen von Halogenwasserstoff sind sehr selten und in der Litteratur wenig bekannt; erwähnt sei die B. Aronheim'sche[2] Synthese zur Gewinnung des Naphtalins durch Überleiten von Phenylbutylenbromid über schwach rotglühenden Ätzkalk. Dasselbe zerfällt hierbei in Naphtalin, Bromwasserstoff und Wasserstoff.

Das Cumaranon nimmt neuerdings unter den den Indigoabkömmlingen entsprechenden, sauerstoffhaltigen, cyklischen Verbindungen besonders wegen seiner Reaktionsfähigkeit die Aufmerksamkeit in Anspruch. Es ist erst seit kurzer Zeit bekannt, während das Cumaron schon seit einer Reihe von Jahren auf verschiedene Arten dargestellt worden ist.

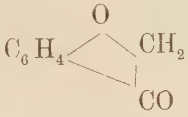
Das Ketocumaran wurde zuerst von Friedländer und Neudörfer[3] und fast gleichzeitig von R. Stoermer und F. Bartsch[4] aufgefunden.

Erstere benützten zu seiner Darstellung den überaus umständlichen Weg über die o-Nitrophenylpropiolsäure zum Oxyacetophenon, das durch Acetylieren und Bromieren in Acetyloxyacetophenonbromid

[1] Proceedings Chem. Soc. 15. 173—174 und
„ „ „ 17. 68. 13—14.
[2] Berichte 6. 67.
[3] Berichte 30. 1077.
[4] Berichte 30. 1712.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O\,CO\,CH_3 \\ CO\,CH_2\,Br \end{matrix}$$

übergeführt wird, aus dem durch Kochen mit Kreide und Wasser die gewünschte Verbindung



das Ketocumaran oder Cumaranon entsteht.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist allerdings sehr gering und nicht lohnend; eine bessere dagegen wird erzielt nach einer später ebenfalls von Friedländer[1] aufgefundenen Methode. Derselbe lässt auf die Lösung des neutralen Salicyloxyessigsäureesters in Benzol Natrium einwirken, wobei unter Ringschluss der Cumarononcarbonsäureester gebildet wird, aus welchem dann leicht durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure Cumaranon durch Übertreiben mit Wasserdämpfen zu isolieren ist.

$$2\,C_6H_4 < \begin{matrix} O-CH_2-COO\,C_2H_5 \\ COO\,C_2H_5 \end{matrix} + Na_2 =$$

$$2\,C_6H_4 < \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} > CH\,.\,COO\,C_2H_5 + 2\,C_2H_5\,O\,Na + H_2$$

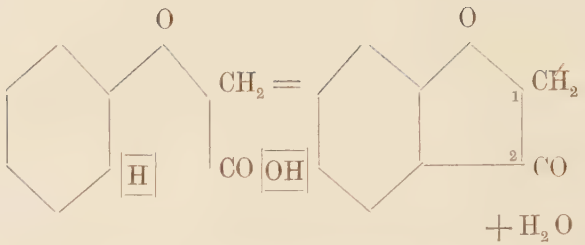
und

$$2\,C_6H_4 < \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} > CH\,.\,COO\,C_2H_5 + 2\,KOH$$

$$= 2\,C_6H_4 < \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} > CH_2 + 2\,C_2H_5\,O\,K + CO_2$$

R. Stoermer und F. Bartsch[2] stellen Cumaranon in ziemlich guter Ausbeute aus der leicht zu erhaltenen und billigen Phenoxyessigsäure dar, indem sie den Ringschluss durch Abspaltung von Wasser mittels Phosphorpentoxyd bewirken:

[1] Berichte 32. 1867.
[2] Berichte 33. 3176.



Als wirksamstes wasserentziehendes Mittel eignet sich das Phosphorsäureanhydrid, das am besten auf die in Benzol gelöste, absolut wasserfreie Säure einwirkt.

Auf gleiche Weise[1] sind aus den 3 Kresoxylessigsäuren (o-m-p) die entsprechenden Methylcumaranone hergestellt worden.

Aus Phenoxylmalonester[2], erhalten durch Behandeln von Phenolnatrium mit Chlormalonsäureester, gelingt es bei weiterer Verarbeitung desselben nur sehr geringe Mengen Cumaranon zu gewinnen.

Das Cumaranon hat die Eigenschaft wegen der in ihm enthaltenen CH_2-Gruppe sich mit Aldehyden zu kondensieren und Kondensationsprodukte zu liefern, die vollkommen den sogenannten Indogeniden, den Verbindungen aus Pseudoindoxyl mit Aldehyden entsprechen. So bildet sich z. B. aus Pseudoindoxyl und Benzaldehyd Indogenid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C\overline{H_2} + \overline{O}HC.C_6H_5$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C=HC.C_6H_5 + H_2O$$

analog aus Cumaranon und Benzaldehyd Benzalcumaranon[3].

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C\overline{H_2} + \overline{O}HC.C_6H_5$$

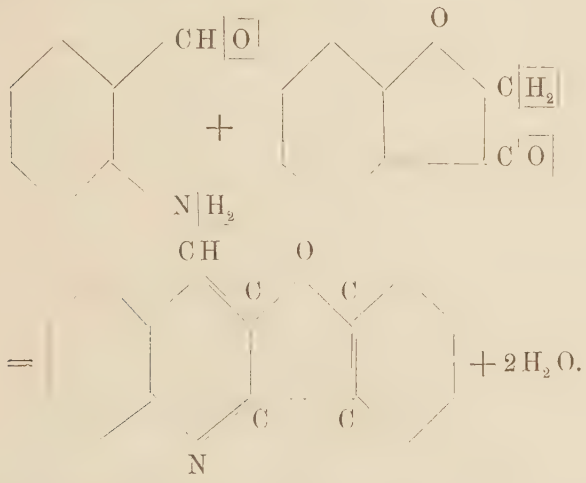
$$= C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C=HC.C_6H_5 + H_2O.$$

[1] Berichte 33. 3. 3179.

[2] V. Faber, Inaug.-Dissert. Rostock 1900. 13.

[3] Berichte 33. 3. 3178.

Eine solche Kondensation des Cumaranons sollte nun auch mit dem o-Amidobenzaldehyd ausgeführt werden, wodurch ein Körper von folgender Konstitution resultieren würde:



Einige Tropfen verdünnter Natronlauge sollten als Kondensationsmittel verwandt werden, da es mit Hülfe dieser Friedländer[1] geglückt war, durch Einwirkung einer wässerigen Lösung von o-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd bei 50° Chinolin darzustellen.

Leider aber waren sämtliche Kondensationsversuche von Misserfolg begleitet.

Glatt jedoch verlief die Kondensation des Cumaranons mit dem o-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure zu einem o-Nitrobenzalcumaranon:

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>CH_2 + C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CHO\end{matrix}$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C=CH.C_6H_4.NO_2$$

Versuche, aus dieser Verbindung durch Reduktion sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung gewünschten Körper darzustellen, waren ebenfalls erfolglos.

[1] Berichte 15. 2574.

Experimenteller Teil.

Phenoxyessigsäure.

OCH_2COOH.

Die Darstellung der Säure erfolgte nach den Angaben von Heintz[1] durch Einwirkung von concentrierter Natronlauge auf Monochloressigsäure und Phenol.

100,0 Monochloressigsäure und 100,0 reines, festes Phenol wurden in einem geräumigen Kolben gut gemischt und mit einer Lösung von 86,0 Natriumhydroxyd in ebensoviel Wasser in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren versetzt.

Hierbei fand eine lebhafte Reaktion statt, was sich anfangs an dem starken Erwärmen und Aufschäumen der Flüssigkeit zeigte. Zuletzt erstarrte die ganze Masse zu einem festen, weissen Krystallkuchen von phenoxyessigsaurem Natrium.

Um nun aus dem Natriumsalze die freie Säure zu isolieren, wurde die Masse in heissem Wasser gelöst und diese Lösung nach dem Erkalten unter Umrühren in überschüssige concentrierte Salzsäure gegossen.

[1] Heintz, Jahresberichte 1859. 364.

Die Phenoxyessigsäure fiel hierbei krystallinisch aus, wurde auf einer Porzellannutsche abgesaugt und durch Auswaschen mit kaltem Wasser von der anhaftenden Salzsäure befreit.

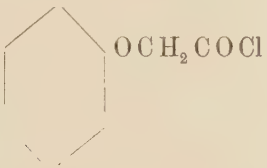
Da die Krystalle aber noch durch Phenol verunreinigt waren, wurden sie zur Entfernung desselben in heisser concentrierter Sodalösung gelöst, und diese Lösung nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Das Phenol ging in den Äther über und konnte im Scheidetrichter von der wässerigen Natriumsalzlösung der Phenoxyessigsäure getrennt werden.

Eine weitere Trennung der Säure vom Phenol ist noch durch Behandlung derselben mit Wasserdämpfen zu erzielen, da die Säure mit diesen nicht flüchtig ist.

Aus der phenoxyessigsauren Natriumlösung fiel durch Zusatz von concentrierter Salzsäure die Phenoxyessigsäure in weissen Krystallen aus, die abgesaugt, ausgewaschen, aus heissem Wasser umkrystallisiert und, um sie völlig trocken zu erhalten, in dünnen Schichten auf angewärmten Thontellern vorsichtig getrocknet wurden.

Die Phenoxyessigsäure krystallisiert in langen weissen Nadeln; in Äther, Alkohol, Benzol sowie in heissem Wasser ist sie leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 98 bis 100 ° C.

Phenoxyessigsäurechlorid.



Zur Darstellung dieses Phenoxyessigsäurechlorides wurde nach den Angaben von A. J. Vandevelde[1] ein Gemisch von 100,0 Phenoxyessigsäure mit 145,0 Phosphor-

[1] Chem. Centralblatt 1898. 1. 988.

pentachlorid vorsichtig erwärmt, bis die Reaktion ziemlich lebhaft vor sich ging.

Nach Beendigung derselben wurde unter vermindertem Drucke destilliert und schliesslich eine Fraktion erhalten vom constanten Siedepunkte 168—170° bei 60 mm, welche reines Phenoxyessigsäurechlorid war, eine farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch, die beim Erwärmen mit Wasser lebhaft reagiert.

Die Einwirkung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5OCH_2COOH + PCl_5 =$$
$$C_6H_5OCH_2COCl + POCl_3 + HCl.$$

Das bei dieser Reaktion mit entstandene Phosphoroxychlorid und überschüssig zugesetzte Phosphorpentachlorid, sowie das nach den Angaben von Michael[1] sich bildende Trichlorphenoxyäthylen $C_6H_5OC_2Cl_3$ konnten, da sie bei niederen Temperaturen als das Phenoxyessigsäurechlorid flüchtig waren, von diesem leicht durch fraktionierte Destillation getrennt werden.

Im Fraktionskolben hinterblieb ein fester braunschwarzer Rückstand. Bei den Versuchen wurde gefunden, dass die Phenoxyessigsäure staubtrocken, dass das Phosphorpentachlorid frisch dargestellt, pulverisiert, und ebenfalls trocken sein muss, und dass das Reaktionsprodukt nicht hoch erwärmt werden darf, da sonst die ganze Masse unter Verharzung sich schwärzt.

Die Reaktion geht anfangs langsam, dann aber plötzlich unter starker Erwärmung vor sich; es empfiehlt sich daher, den Kolben von Zeit zu Zeit zu kühlen; auch ist derselbe mit einem Chlorkalciumrohre zu verschliessen, da die Feuchtigkeit der Luft das Säurechlorid sehr leicht unter Bildung von Säure und Salzsäure zersetzen würde.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist eine gute; aus 100,0 Säure entstanden 75—80,0 Chlorid.

[1] Berichte 20. C. 100, und Berichte 19. 845.

Chlorbestimmung.

0,1935 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius mit konz. HNO_3 und $AgNO_3$ im zugeschmolzenen Rohre 0,1617 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 20,82 %	Cl = 20,67 %

Phenoxyessigsäureamid.

OCH_2CONH_2

5 g Phenoxyessigsäurechlorid wurden mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak versetzt, wobei die Vereinigung unter starker Wärmeentwickelung stattfand.

Das Reaktionsprodukt erstarrte alsbald zu einer festen, krystallinischen Masse, die abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Es hinterblieben farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 101,5°, die schwer in kaltem Wasser löslich waren, identisch mit dem von Fritsche[1] durch Einwirkung von Phenoxyessigsäureäthylester und concentrierter wässeriger Ammoniakflüssigkeit dargestellten Körper.

Beim Kochen mit Alkalien trat unter Ammoniakentwickelung die Bildung von phenoxyessigsaurem Salze ein.

Phenoxyessigsäureanilid.

$OCH_2CONHC_6H_5$.

Zu 5,0 zuvor frisch destilliertem Anilin wurde tropfenweise die berechnete Menge Phenoxyessigsäurechlorid hin-

[1] Berichte 12. 2178.

zugesetzt, wobei unter Zischen Reaktion eintrat, die jedoch aufhörte, sobald etwa das gleiche Volum des Chlorides hinzugefügt war.

Unter Kühlung wurde dann mit dem achtfachen Volum Wasser versetzt, wobei sich ein reichlicher Niederschlag von Phenoxyessigsäureanilid abschied.

Derselbe wurde abfiltriert und zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure mit heissem Wasser gut ausgewaschen.

Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol konnte das Phenoxyessigsäureanilid in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 99° erhalten werden; identisch mit dem ebenfalls von Fritsche[1] durch Erhitzen äquivalenter Mengen Phenoxyessigsäure und Anilin auf 150° dargestellten Produkte.

Versuche zur Darstellung des 2-Amidocumarons.

2,0 des aus dem Phenoxyessigsäurenitril durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff herzustellenden Phenoxyessigsäurethioamides vom Schmelzpunkt 111° wurden in ca. 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und allmählich bis auf 90° erwärmt.

Unter Entwickelung von schwefliger Säure färbte sich die Mischung gelbbraun.

Dieselbe wurde in eiskaltes Wasser eingetragen, und das Ganze der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Aber weder aus dieser sauren, noch aus der mit Alkali übersättigten Lösung konnte mittels Wasserdampf ein Cumaronderivat isoliert werden.

Versuche zur Darstellung des 2-Phenylamidocumarons.

5,0 staubtrockenes Phenoxyessigsäureanilid wurden in einem vollkommen trockenen Erlenmayer mit 25,0 absolut wasserfreien Benzol in Lösung gebracht, mit 12,0 Phos-

[1] Berichte 12. 2. 2178.

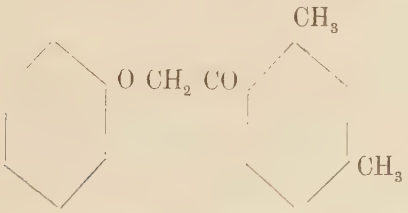
phorsäureanhydrid gut durchgeschüttelt und zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht.

Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Phosphorpentoxyd durch Wasser zersetzt, und der Inhalt der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Beim Übertreiben mit gespannten Dämpfen destillierten aber nur Benzol über; beim Erkalten schied sich wieder im Destillationskolben unverändertes Phenoxyessigsäureanilid in feinen Krystallnadeln ab.

Dasselbe Resultat wurde auch beim Zusammenschmelzen des Phenoxyessigsäureanilides mit wasserfreier Oxalsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation erzielt.

Xylylphenoxymethylketon.



Da bei der Darstellung von Ketonen nach der Friedel und Crafts'schen Synthese laut Angaben von Verley[1] bessere Resultate erzielt werden, wenn die bei der Reaktion auftretende Salzsäure durch Absaugen rasch entfernt wird, wurde versucht diese Methode auch bei der Gewinnung des obigen und der folgenden Körper in Anwendung zu bringen.

Ein absolut trockener Rundkolben von ca. 1½ Liter Inhalt wurde mit 80,0 frisch dargestelltem, trockenem, fein pulverisiertem Aluminiumchlorid und 100,0 wasserfreiem Metaxylol beschickt und sofort durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen, welcher einen Tropf-

[1] Bull. de la Société Chimique de Paris 1897. 1. 906.

trichter, ein Thermometer und ein zur Saugpumpe führendes Glasrohr trug, verschlossen.

Sowohl oberhalb des Tropftrichters, in dem sich 50,0 frisch dargestelltes Phenoxyessigsäurechlorid befanden, als auch an dem zur Saugpumpe führenden Glasrohre waren Chlorcalciumröhren angebracht, damit jedwede Luftfeuchtigkeit abgehalten würde.

Um einem etwaigen Zurücksteigen der Saugpumpe vorzubeugen, war vorsichtshalber noch eine Saugflasche vorgelegt worden.

Nachdem der Apparat sich als dicht erwiesen, wurde der Kolben evacuiert, und der Inhalt desselben unter 0° abgekühlt. Der Zufluss des Phenoxyessigsäurechlorides wurde nun so geregelt, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 15° stieg.

Die Reaktion verlief unter stürmischer Entwickelung von Salzsäuregas.

Nachdem alles Säurechlorid eingetragen, und die Entwickelung von Salzsäure aufgehört hatte, wurde die Temperatur des Kolbens auf 20° C. steigen gelassen, um das Aluminiumchlorid möglichst vollständig in Lösung zu bringen.

Alsdann wurde der Kolbeninhalt vorsichtig in ca. 550 ccm mit Eisstückchen versetztes Wasser allmählich eingetragen, und zu diesen 10 ccm konzentrierter Salzsäure hinzugegeben, um die Bildung basischer Aluminiumverbindungen zu verhindern.

Die Flüssigkeit bildete nunmehr zwei Schichten, die im Scheidetrichter getrennt werden konnten.

Die obere, leicht bewegliche rotbraune Xylyllösung enthielt das neugebildete Keton gelöst und wurde zur Isolierung desselben erst unter gewöhnlichem Druck, zuletzt im Vakuum destilliert.

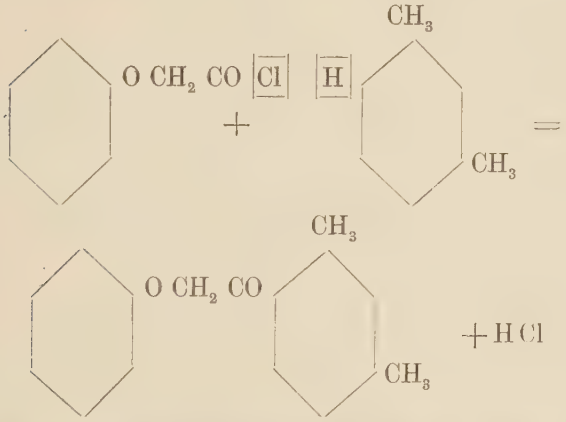
Bei 60 mm Druck und 256—258° ging das Xylylphenoxymethylketon, das in den Vorlagen bereits krystallinisch erstarrte, über.

Auch durch Einleiten von Wasserdampf in die Reaktionsflüssigkeit, wodurch zunächst alles Xylol entfernt wird, konnte im Rückstande das neue Keton zuerst als ölige, später krystallinisch erstarrende Masse erhalten werden.

Durch wiederholtes Fraktionieren im Vacuum und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der anfangs gelbe Körper farblos und zeigte alsdann den konstanten Schmelzpunkt 65°.

Das Analysenresultat bestätigte obige Zusammensetzung.

Der chemische Vorgang ist folgender:



Das Xylylphenoxymethylketon bildet lange, weisse Nadeln, die in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, schwer jedoch in kochendem Wasser, gar nicht in kaltem löslich sind. Mit Wasserdämpfen ist das Keton schwer flüchtig.

Unter gewöhnlichem Drucke destilliert, zersetzt es sich unter Bildung eines eigentümlich aromatischen Geruches. Von Natronlauge wird es nicht angegriffen, Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert. Gegen Salzsäure zeigt es sich ebenfalls sehr beständig. Eine Probe desselben, mit rauchender Salzsäure (1:6) im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt, ergab weder Spaltung in Metaxylol und

Phenoxyessigsäure, noch Bildung von Dimethylmonochloracetophenon:

$$\begin{array}{c|c} C_6H_5O & CH_2CO\,C_6H_3(CH_3)_2 \\ H & Cl \end{array}$$

mit Jodwasserstoffsäure dagegen (Siedepunkt 127) (1:5) und etwas amorphem Phosphor 12 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt, trat Spaltung in Phenol ein, welches durch den Geruch und die für dasselbe charakteristischen Reaktionen nachgewiesen wurde.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1840 g Substanz lieferten 0,5391 g Kohlensäure und 0,1135 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	C = 79,91 %
H = 6,67 %	H = 6,85 %

Oxim des Xylylphenoxymethylketon.

$$C_6H_5OCH_2\,C(=N.OH)-C_6H_3(CH_3)_2$$

1,0 Keton wurde in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, 1,0 salzsaures Hydroxylamin und die der Salzsäure entsprechende Menge Natronlauge zugegeben, und die Mischung, die etwas Kochsalz abschied, am Rückflusskühler zwei Stunden gekocht. Hierauf wurde der Kolbeninhalt in die vierfache Menge kalten Wassers gegossen, wobei sich die Verbindung anfangs erst milchig, später aber krystallinisch abschied. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol feine, weisse, zu Büscheln geformte Nadeln erhalten, die bei 122—123° schmolzen.

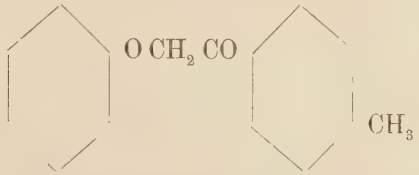
Das Oxim ist in Alkohol und Äther leicht löslich, unlöslich dagegen in kaltem Wasser. Von mässig konzentrierten Alkalien wird es leicht aufgenommen und auf Zusatz von Essigsäure wieder gefällt.

Stickstoffbestimmung.

0,3512 g Substanz gaben bei 759 mm Druck und 17,5° C. 16,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,49 %	N = 5,53 %

Tolylphenoxymethylketon.



30 g Phenoxyessigsäurechlorid, 40 g Toluol und 30 g Aluminiumchlorid wurden in der beim Xylylphenoxymethylketon beschriebenen Weise mit einander in Reaktion gebracht.

Das so erhaltene Produkt, das allmählich eine rotbraune Farbe angenommen hatte, wurde alsdann unter Eiskühlung vorsichtig mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt und zur Entfernung des überschüssigen Toluols der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Das im Destillationskolben zurückbleibende dicke Öl, das unter Wasser bald erstarrte, wurde in Äther gelöst und nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vacuum destilliert. Bei 12 mm Druck und 210—215° ging das Tolylphenoxymethylketon als gelblich gefärbtes Öl über, das in den Vorlagen krystallinisch erstarrte.

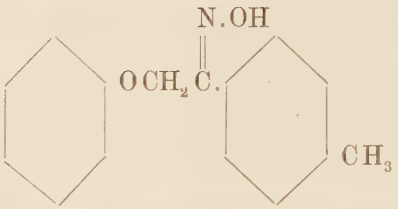
Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol konnte der Körper in weissen Nadeln rein erhalten werden. Derselbe schmilzt bei 73° und gleicht in seinem Verhalten ganz dem Xylylphenoxymethylketon.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1630 g Substanz lieferten 0,4780 g Kohlensäure und 0,0910 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,65 %	C = 79,98 %
H = 6,19 %.	H = 6,20 %.

Oxim des Tolylphenoxymethylketon.



Berechnete Mengen gleicher Moleküle Tolylphenoxymethylketon und Hydroxylaminchlorhydrat wurden in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Soda und etwas Wasser einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Mischung in kaltes Wasser gegossen, wobei sich die Verbindung anfangs milchig, später krystallinisch abschied.

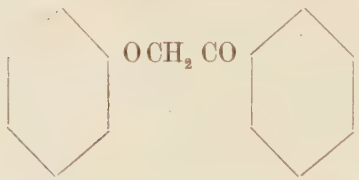
Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol spiessförmige Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 96°. In Alkohol und Äther ist das Oxim leicht löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,3005 g Substanz gaben bei 764 mm Druck und 17° C. 15,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,81 %.	N = 5,90 %.

Phenoxyacetophenon.



75 g Benzol, 40 g Alumiumchlorid und 50 g Phenoxyacetylchlorid wurden in der vorher beschriebenen Weise mit einander in Wechselwirkung gebracht.

Die hieraus resultierende Masse wurde nach und nach in mit Eis gekühltes Wasser eingetragen und hierauf der

Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging zunächst unverändertes Benzol über; alsdann begannen sich sowohl im Kühler als auch in den Vorlagen weisse Krystalle von hyacinthenartigem Geruche abzuscheiden, die bei näherer Untersuchung aber nicht das erwartete Phenoxyacethophenon waren, sondern sich als Cumaranon erwiesen und nach dem Absaugen und Trocknen auf Thonplatten den Schmelzpunkt 101° zeigten.

Ferner gab eine Probe des Destillates, mit Fehlinglösung erwärmt, starke Reduktion und Violettrotfärbung, eine Eigenschaft, die ebenfalls dem Cumaranon zukommt. Dasselbe kann hierbei nur aus dem Phenoxyacetylchlorid durch intramolekulare Salzsäureabspaltung entstanden sein.

Auch bei der Darstellung der beiden vorher erwähnten Ketone, des Xylyl- und des Tolylphenoxymethylketon, wurde die Bildung von Cumaranon in geringen Mengen in den ersten Anteilen des Wasserdampfdestillates beobachtet.

Die Destillation wurde nun so lange fortgesetzt, bis Fehlinglösung keine Reaktion mehr gab.

Da das Cumaranon in Wasser nicht ganz unlöslich ist, wurden die Destillate zur vollständigen Abscheidung desselben mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert, der Äther abgehoben, der grösste Teil abdestilliert, und der Rest in einer Krystallisationsschale verdunstet. Als Rückstand hinterblieb reines Cumaranon; auch das bei der Wasserdampfdestillation übergegangene Benzol lieferte noch nach dem Verdunsten geringe Mengen desselben. Die Ausbeute betrug 7,5 g.

Der im Destillationskolben verbleibende Rückstand enthielt ein braungelbes Öl, das nach längerem Stehen unter Wasser zu einer dickflüssigen und zähen Masse erstarrte. Dieselbe im Vacuum der fraktionierten Destillation unterworfen, zeigte jedoch keinen constanten Siedepunkt. Da nun das Phenoxyacetophenon schon von Möhlau[1] auf

[1] Berichte 15. 2. 2498.

anderem Wege durch Einwirkung einer alkalischen Phenollösung auf Bromacetophenon dargestellt worden ist, wurde dies nachgearbeitet, und der Siedepunkt desselben bestimmt. Letzterer wurde im Vacuum bei 25 mm Druck bei 212—214° C. gefunden.

In der Annahme, dass in jenem braunen Öle doch Phenoxyacetophenon enthalten sein könnte, wurde die Fraktion von 208—215° gesondert aufgefangen, und derselben einige Kryställchen des nach Möhlau dargestellten Präparates eingeimpft. Nach mehrtägigem Stehen war das Öl zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die nach dem Aufpressen auf Thonplatten und Befeuchten mit Alkohol sich als völlig rein erwies und den Schmelzpunkt 72° zeigte.

Es war somit doch möglich, auf diesem Wege — wenn auch in sehr geringer Ausbeute — das Phenoxyacetophenon in krystallisiertem Zustande zu erhalten, was A. J. Vandevelde vergeblich zu erreichen versucht hat.

Grössere Mengen des Phenoxyacetophenons erhielt ich auf folgende Weise:

100 ccm einer 25% alkalischen Phenollösung wurden mit 40 g Bromacetophenon versetzt und im Sandbade in einem Kolben am Rückflusskühler solange gekocht, bis der spezifische Geruch des Bromacetophenons verschwunden war.

Beim Erkalten erstarrte das den Boden bedeckende gelbe Öl krystallinisch. Es hatte sich der Benzoylmethyläther des Phenols gebildet. Derselbe wurde aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert und schliesslich in farblosen Prismen erhalten.

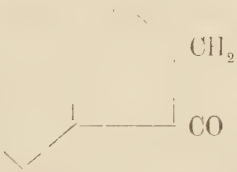
Die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CO\,CH_2\,Br + C_6H_5\,O\,Na = C_6H_5\,CO\,CH_2\,O\,C_6H_5 + Na\,Br.$$

Der Acetophenonphenyläther ist in Alkohol leicht löslich. In kaltem Wasser löst er sich nicht, in heissem etwas; er schmilzt bei 72° C. und ist unter geringer Zersetzung destillierbar.

Gegen Natronlauge zeigt sich die Verbindung sehr stabil; sie reduziert Fehlinglösung nicht.

Cumaranon.



Dass die Bildung des Cumaranons thatsächlich auf intramolekularer Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem Phenoxyacetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid beruht, geht daraus hervor, dass die Reaktion auch bei Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie Schwefelkohlenstoff, sich ziemlich glatt vollzieht.

Es wurden 30 g Phenoxyessigsäurechlorid, 24 g Aluminiumchlorid und soviel zuvor frisch destillierter, absolut wasserfreier Schwefelkohlenstoff, dass ein dünner Brei entstand, in der früher beschriebenen Weise mit einander in Reaktion gebracht.

Alsdann wurde der Kolbeninhalt unter starker Kühlung vorsichtig mit Eiswasser versetzt, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, und das gebildete Cumaranon durch Wasserdampfdestillation rein gewonnen.

Schneeweisse Krystallnadeln, vom Schmelzpunkt 101° C. (Friedländer 97°), löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Die Krystalle zeigen in ganz reinem Zustande einen sehr angenehmen Hyacinthengeruch und halten sich in diesem Zustande monatelang unverändert, während sie, wenn nicht ganz rein, nach einiger Zeit sich röten und bräunen. In den Gefässen sublimiert dabei das Keton ähnlich dem Jodcyan in langen, haarfeinen Nadeln.

Mit Wasserdämpfen, denen es den charakteristischen, süsslichen Geruch verleiht, ist das Keton sehr langsam flüchtig; mit Eisenchloridlösung reagiert es nicht.

Längere Zeit an der Luft liegen gelassen, zersetzt es sich.

Zur weiteren Charakterisierung dient sein Verhalten gegen Natronlauge, welche damit eine intensive Rotfärbung erzeugt. Nach den Angaben von Friedländer und Neudörfer[1] beruht diese Färbung wahrscheinlich auf der Bildung eines Sauerstoff-Indigos:

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_6H_4.$$

Das Natriumsalz dieses Farbstoffes scheidet sich oft ab in feinen, bläulichen Krystallnadeln beim Erkalten einer mit Fehlingflüssigkeit zuvor zum Sieden erhitzten konzentrierten Cumaranonlösung.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

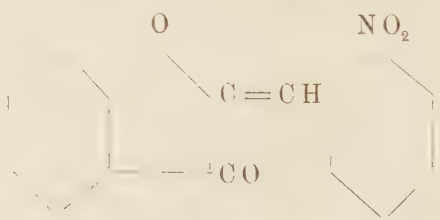
0,1625 g Substanz lieferten 0.4255 g Kohlensäure und 0,0692 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,64 %	C = 71,41 %
H = 4,48 %.	H = 4,73 %.

Was die Ausbeuten an Cumaranon anlangt, so werden die besten erzielt durch Einwirkung von Phenoxyessigsäurechlorid und Aluminiumchlorid in Benzollösung, und zwar betragen dieselben bis 15 %: sie sind abhängig von der Dauer der Einwirkung und der Güte des Aluminiumchlorides.

Auf diese Weise ist es möglich, in sehr kurzer Zeit grössere Mengen Cumaranon darzustellen.

o-Nitrobenzalcumaranon.



Gleiche Moleküle Cumaranon und o-Nitrobenzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und in einem Kolben am Rück-

[1] Berichte 30. 1082.

flusskühler im Wasserbade mit concentrierter Salzsäure längere Zeit gekocht.

Aus der mit Wasser versetzten und erkalteten alkoholischen Lösung schied sich das o-Nitrobenzalcumaranon in orangegelben, fein verfilzten Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt, ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Die Verbindung schmilzt bei 195—196° und ist löslich in heissem Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1643 g Substanz lieferten 0,4070 g Kohlensäure und 0,0510 g Wasser.

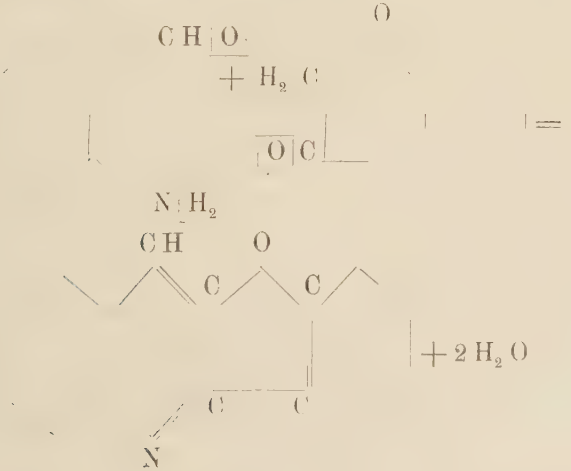
Berechnet:	Gefunden:
C = 67,42 %	C = 67,56 %
H = 3,37 %.	H = 3,45 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1740 g Substanz gaben bei 764 mm Druck und 26° C. 8,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,24 %.	N = 5,45 %.

o-Amidobenzaldehyd mit Cumaranon nach Friedländer mittels Natronlauge zu einer Verbindung von folgender Constitution:



zu condensieren gelang nicht, ebenso war es nicht möglich, auf Umwegen durch Reduktion des o-Nitrobenzalcumaranon mit Eisensulfat und Ammoniak, sowie mit Zinn und Salzsäure den gewünschten Körper darzustellen.

Versuche, das Xylyl-, das Tolylphenoxymethylketon und das Phenoxyacetophenon durch Abspaltung von Wasser in Cumaronderivate überzuführen.

Um die Bildung eines Ringschlusses zu verwirklichen, wurden folgende Methoden angewendet:

Je eine Probe dieser drei Ketone wurde mit der zehnfachen Menge Chlorzink verrieben und diese Mischung unter fortwährendem Umrühren im Ölbade nach und nach auf 180° erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit heissem Wasser behandelt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es gingen jedoch nur die schwer flüchtigen, unveränderten Ketone über, was durch die Schmelzpunkte 65°, 73° und 72° C. festgestellt wurde.

Derselbe Versuch, an Stelle von Chlorzink mit schmelzender Oxalsäure ausgeführt, ergab dasselbe Resultat.

Auch Erhitzen der Ketone mit Chlorzink und Eisessig im zugeschmolzenen Rohre auf verschieden hohe Temperaturen (120–170°) führte nicht zum Ziele; es wurde immer das Ausgangsprodukt zurückerhalten; beim Erhitzen auf 180° aber trat bereits Zersetzung ein.

Ein weiterer Versuch, um die erhoffte Ringbildung zu erlangen, wurde mit Hülfe von Phosphorpentoxyd unternommen.

Je 2 g Keton wurden mit 10,0 Phosphorpentoxyd in einem vollkommenen trockenen Erlenmeyer gemischt, mit der ca. zwanzigfachen Menge wasserfreien Benzols übergossen, gehörig durchgeschüttelt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zwei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Phosphorsäureanhydrid

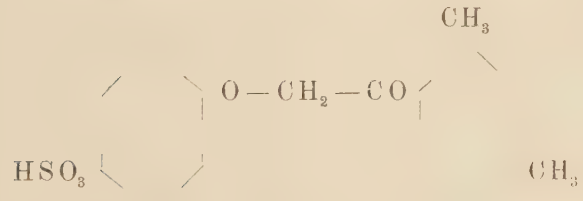
durch Zugabe von Wasser zersetzt und durch das Gemisch Wasserdampf geleitet. Es destillierten aber nur Benzol und die schwerflüchtigen unveränderten Ketone über.

Zusammenschmelzen derselben mit äusserst fein verteiltem metallischen Natrium und nachherige Wasserdampfdestillation erwies sich gleichfalls als erfolglos.

Auch auf pyrogenem Wege, beim Durchleiten der Dämpfe der im Vakuum zum Sieden gebrachten Substanzen durch eine rotglühende Glasröhre, wurden die Ketone unverändert zurückerhalten.

Concentrierte Schwefelsäure führte die gewünschte Wasserabspaltung nicht herbei, bewirkte jedoch Sulfurierung dieser Ketone.

Sulfosäure des Xylylphenoxymethylketon.



5 g Xylylphenoxymethylketon wurden in einem weiten Reagensrohr mit einem gleichen Volumen concentrierter Schwefelsäure übergossen und eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln bei Seite gestellt.

Das Keton wurde allmählich unter Bildung einer rotbraunen, grünfluoreszierenden Lösung aufgenommen.

Dieselbe wurde langsam unter Umrühren in wenig Wasser gegossen und Erwärmung dabei möglichst vermieden.

Nach mehrtägigem Stehen hatten sich aus dem Gemisch lange, farblose Nadeln abgeschieden, die abgesaugt, umkrystallisiert und im luftleeren Exsikkator auf Thonplatten getrocknet wurden.

Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, und schmelzen bei 138°. Mit Natrium im Schmelzröhrchen erhitzt, gaben sie mit einigen Tropfen einer Nitroprussidnatriumlösung violette Färbung.

Schwefelbestimmung.

0,2105 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius mit konz. HNO_3 und $AgNO_3$ im zugeschmolzenen Rohre 0,1510 g Baryumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,00 %.	S = 9,83 %.

Baryumsalz der Sulfosäure des Xylylphenoxymethylketon.

$$\left[(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_2O.C_6H_4.SO_3\right]_2Ba + 4H_2O.$$

Das Gemisch von Sulfosäure und überschüssiger Schwefelsäure wurde mit einer grösseren Menge Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit einem mit Wasser angerührten Brei von reinem kohlensauren Baryum versetzt.

Nachdem von dem überschüssigen kohlensauren Baryum und dem schwefelsauren Baryum abfiltriert war, wurde der Rückstand nochmals mit einer grösseren Menge von Wasser aufgekocht und abfiltriert.

Die wässerige Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der heissen gesättigten Lösung schied sich das Baryumsalz in kleinen weissen Nadeln ab, die nach dem Absaugen im luftleeren Exsikkator auf Thonplatten getrocknet wurden. Nach den Resultaten der Analysen müssen 4 Moleküle Krystallwasser angenommen werden.

0,1986 g des Salzes, im Trockenschrank auf 115 bis 120° C. erhitzt, verloren 0,0184 g Wasser.

0,1802 g lufttrockenes Salz gaben 0,0540 g Baryumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 9,29 %	H_2O = 9,26 %
Ba = 17,68 %.	Ba = 17,65 %.

Natriumsalz
der Sulfosäure des Xylylphenoxymethylketon.

$(CH_3)_2 . C_6 H_3 . CO . CH_2 . O . C_6 H_4 . SO_3 Na + 2 H_2 O.$

Dasselbe wurde aus dem Baryumsalz dargestellt, indem die heisse, wässerige Lösung des Salzes mit der in Wasser gelösten berechneten Menge des betreffenden schwefelsauren Salzes versetzt wurde.

Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryum wurde abfiltriert, und die Lösung auf dem Wasserbade etwas eingedampft.

Nach dem Erkalten schied sich das Natriumsalz in kleinen, weissen Blättchen aus, die abgesaugt und im Exsikkator getrocknet wurden.

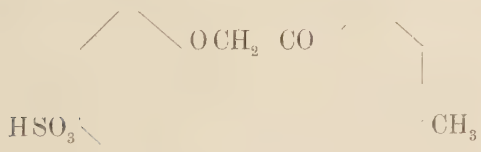
Das Natriumsalz der Sulfosäure des Xylylphenoxymethylketon krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0,2025 g des Salzes, im Trockenschrank auf 115 bis 120° C. erhitzt, verloren 0,0210 g Wasser.

0,1815 g lufttrockenes Salz gaben 0,0380 g Natriumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 10{,}53\ \%$	$H_2O = 10{,}37\ \%$
$Na = 6{,}73\ \%$.	$Na = 6{,}78\ \%$.

Sulfosäure des Tolylphenoxymethylketon.



3 g Tolylphenoxymethylketon wurden im Porzellanmörser mit der ca. vierfachen Menge concentrierter Schwefelsäure innig verrieben.

Die hierbei resultierende dunkelrotbraune Lösung wurde längere Zeit unter öfterem Umschütteln verschlossen

stehen gelassen und hierauf unter stetigem Rühren in ein gleiches Volum Eiswasser gegossen. Es entstand ein grauer Niederschlag, von dem die überstehende Flüssigkeit abgesaugt wurde. Derselbe löste sich leicht in Wasser und Alkohol.

Die Verbindung war auch umzukrystallisieren durch Lösen des Niederschlages in Wasser und nachherigem Zusatz von concentrierter Salzsäure. Es schieden sich dabei gelblichweisse Krystalle ab, die nach dem Absaugen beim Trocknen eine etwas graue Farbe annahmen und bei 167° C. schmolzen.

Schwefelbestimmung.

0,1988 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius 0,1523 g Baryumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,46 %.	S = 10,51 %.

Baryumsalz der Sulfosäure des Tolylphenoxymethylketon.

$$\left[CH_3 . C_6 H_4 . CO . CH_2 . O . C_6 H_4 SO_3\right]_2 Ba + 4 H_2 O.$$

Das Gemisch von Sulfosäure mit überschüssiger Schwefelsäure wurde mit einer grösseren Menge Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit einem mit Wasser angerührten Brei von reinem kohlensauren Baryum versetzt.

Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen kohlensauren Baryum und des schwefelsauren Baryum wurde der Rückstand nochmals mit einer grösseren Menge von Wasser aufgekocht und abfiltriert. Die wässerige Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der heissen gesättigten Lösung schied sich das Baryumsalz in kleinen, weissen Nadeln aus, die im Exsikkator getrocknet wurden.

Auf Grund des Analysenresultates müssen 4 Moleküle Krystallwasser angenommen werden.

0,1762 g des Salzes verloren, im Trockenschrank auf 115—120° erhitzt, 0,0169 g Wasser.

0,1593 g lufttrockenes Salz gaben 0,0500 g Baryumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 9,64 %	H_2O = 9,59 %
Ba = 18,34 %.	Ba = 18,46 %.

Natriumsalz der Sulfosäure des Tolylphenoxymethylketon.

$$CH_2\begin{pmatrix} C_6H_4O \\ \diagdown SO_3Na \end{pmatrix} COC_6H_4CH_3 + 2H_2O.$$

Dasselbe wurde aus dem Baryumsalz dargestellt, indem die heisse wässerige Lösung des Salzes mit der in Wasser gelösten berechneten Menge des betreffenden schwefelsauren Salzes versetzt wurde.

Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryum wurde abfiltriert, und die Lösung auf dem Wasserbade etwas eingedampft.

Nach dem Erkalten schied sich das Natriumsalz in kleinen, weissen Blättchen aus, die abgesaugt und im Exsikkator getrocknet wurden.

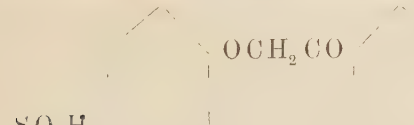
Das Natriumsalz der Sulfosäure des Tolylphenoxymethylketon krystallisiert mit 2 Molekülen Wasser.

0,2432 g des Salzes verloren, im Trockenschrank auf 115—120° C. erhitzt, 0,0262 g Wasser.

0,2170 g lufttrockenes Salz gaben 0,0482 g Natriumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 10,98 %	H_2O = 10,77 %
Na = 7,01 %.	Na = 7,19 %.

Sulfosäure des Phenoxyacetophenons.



3 g Phenoxyacetophenon wurden in einem weiten Reagensglase mit einem gleichen Volumen concentrierter Schwefelsäure übergossen und eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln bei Seite gestellt.

Das Keton wurde allmählich unter Bildung einer dunkelrotbraunen Lösung von der Schwefelsäure aufgenommen.

Dieselbe wurde langsam unter Umrühren in wenig Wasser gegossen, und Erwärmung dabei möglichst vermieden.

Nach längerem Stehen hatten sich daraus weisse Nadeln abgeschieden, die abgesaugt, aus heissem Wasser umkrystallisiert und auf Thontellern im luftleeren Exsikkator getrocknet wurden. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und schmelzen bei 165 °.

Schwefelbestimmung.

0,2038 g lieferten nach der Methode von Carius 0,1632 g Baryumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,96 %.	S = 10,99 %.

Baryumsalz der Sulfosäure des Phenoxyacetophenons.

$$\left[C_6H_5CO.CH_2.O.C_6H_4SO_3\right]_2Ba + 4H_2O.$$

Das Gemisch von Sulfosäure und überschüssiger Schwefelsäure wurde mit einer grösseren Menge Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit einem mit Wasser angerührten Brei von reinem kohlensauren Baryum versetzt.

Nachdem von dem überschüssigen kohlensauren Baryum und dem schwefelsauren Baryum abfiltriert war, wurde der Rückstand nochmals mit einer grösseren Menge von Wasser aufgekocht und abfiltriert. Die wässerige Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der heissen gesättigten Lösung schied sich das Baryumsalz in

kleinen, weissen Nadeln ab, die nach dem Absaugen im luftleeren Exsikkator auf Thonplatten getrocknet wurden.

Nach dem Ergebnisse der Analyse sind 4 Moleküle Krystallwasser anzunehmen.

0,1947 g des Salzes verloren, im Trockenschranke auf 115—120° C. erhitzt, 0,0191 g Wasser.

0,1756 g lufttrockenes Salz gaben 0,0570 g Baryumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 10,01 %	H_2O = 9,82 %
Ba = 19,05 %.	Ba = 19,08 %.

Natriumsalz der Sulfosäure des Phenoxyacetophenons.

$$CH_2\left(\begin{matrix}C_6H_4O\\ \diagdown SO_3Na\end{matrix}\right)COC_6H_5 + 2H_2O.$$

Dasselbe wurde aus dem Baryumsalz dargestellt, indem die heisse wässerige Lösung des Salzes mit der in Wasser gelösten berechneten Menge des betreffenden schwefelsauren Salzes versetzt wurde.

Der entstandene Niederschlag vom schwefelsauren Baryum wurde abfiltriert, und die Lösung auf dem Wasserbade etwas eingedampft.

Nach dem Erkalten schied sich das Natriumsalz in kleinen weissen Schuppen aus, die, von der Mutterlauge befreit, im Exsikkator getrocknet wurden.

Das Natriumsalz der Sulfosäure des Phenoxyacetophenons krystallisiert mit 2 Molekülen Wasser.

0,1832 g des Salzes, im Trockenschrank auf 115—120° erhitzt, verloren 0,0220 g Wasser.

0,1612 g lufttrockenes Salz gaben 0,0372 g Natriumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 11,46 %	H_2O = 12,01 %
Na = 7,32 %.	Na = 7,44 %.

Spaltung der Sulfosäure des Phenoxyacetophenons.

Um zu ermitteln, ob der Eintritt des Sulfonsäurerestes im Phenoxyl- oder Benzolkern erfolgt war, wurde versucht die Phenoxyacetophenonsulfosäure zu oxydieren; im ersteren Falle müsste bei der Oxydation Benzoesäure, im letzteren p-Sulfobenzoesäure resultieren.

5 g Phenoxyacetophenonsulfosäure wurden in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst und in der Wärme nach und nach mit einem Molekül einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat versetzt.

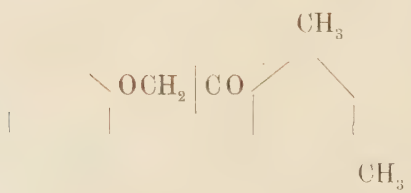
Die Masse wurde alsdann mit Äther ausgezogen, filtriert, und der Äther verdampft.

Aus der ätherischen Lösung schieden sich farblose Krystallnadeln ab, die bei 120° schmolzen und beim Erwärmen mit Alkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure den äusserst charakteristischen Geruch nach Benzoesäureäthylester entwickelten.

Es war somit bewiesen, dass die Substitution der Sulfongruppe im Phenoxylkern stattgefunden hatte.

Constitutionsbeweis des Xylylphenoxymethylketon.

m-Xylylcarbonsäure.



Zum Nachweis, welche Stellung im Metaxylol der Phenoxylrest eingenommen hatte, wurde das Xylylphenoxymethylketon der Oxydation unterworfen.

5 g desselben wurden mit verdünnter Salpetersäure (1 g concentrierte Säure und 2 g Wasser) eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei sich ein rotbraunes Öl bildete, das beim Erkalten teilweise erstarrte.

Dasselbe wurde auf Thonplatten gepresst und mit verdünntem Alkohol befeuchtet. Es resultierten nunmehr kleine, farblose Krystallnadeln, die in kohlensaurem Natrium unter Aufbrausen löslich waren und durch Zusatz von Salzsäure wieder ausfielen. Dieselben wurden abfiltriert, getrocknet und zeigten den Schmelzpunkt 126°. Sie sind leicht löslich in Äther und Alkohol.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gelingt der Versuch besser bei Anwendung der Sulfosäure des Xylylphenoxymethylketon.

Eine Lösung von 5 g Xylylphenoxymethylketonsulfosäure in stark verdünnter Schwefelsäure wurde in der Siedehitze nach und nach mit 1 Molekül Kaliumpermanganat versetzt, bis eine schwachbleibende Rotfärbung zu beobachten war.

Beim Erkalten der Lösung schied sich ein grauweisser Niederschlag ab, der, abgesaugt und auf Thontellern getrocknet, den Schmelzpunkt der m-Xylylcarbonsäure zeigte. Auch durch Übertreiben mit Wasserdämpfen und nachherigem Ausäthern des Destillates kann diese Säure erhalten werden.

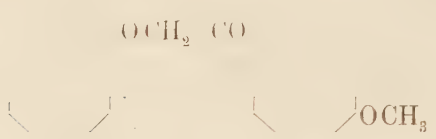
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1640 g Substanz lieferten 0,4325 g Kohlensäure und 0,0995 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,00 %	C = 71,92 %
H = 6,67 %.	H = 6,74 %.

Hiermit ist also bewiesen, dass der Säurerest in die p-Stellung zum Alkylreste getreten war.

Anisylphenoxymethylketon.



30 g Phenoxyessigsäurechlorid, 50 g Anisol und 30 g trockenes, fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurden in vorher beschriebener Weise bei Zimmertemperatur mit einander in Reaktion gebracht.

Das so erhaltene Gemisch, welches eine intensiv dunkelrote Färbung angenommen hatte, wurde unter Kühlung vorsichtig mit salzsäurehaltigem Wasser zersetzt und zur Entfernung des überschüssigen Anisols der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Auch hierbei war im Destillate die Bildung von Cumaranon zu beobachten, weshalb der Kolbeninhalt so lange mit Wasserdämpfen behandelt wurde, bis eine genommene Probe des Destillates keine wesentliche Veränderung der blauen Fehling'schen Lösung erkennen liess.

Das neugebildete Keton hinterblieb als ein dickes, schmutzigbraunes Öl, das in Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet wurde.

Nach dem Abfiltrieren und Verdampfen des Äthers wurde dasselbe im Vakuum destilliert und ging bei 20 mm Druck und 230—233° als schwach gelbgefärbtes Öl über, das nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Durch wiederholtes Fraktionieren und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konnte der Körper in farblosen Krystallen erhalten werden, die den constanten Schmelzpunkt 67° zeigten.

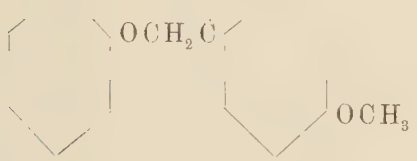
Das Anisylphenoxymethylketon ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1755 g Substanz lieferten 0,4780 g Kohlensäure und 0,0945 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,38 %	C = 74,28 %
H = 5,79 %.	H = 5,98 %.

Oxim des Anisylphenoxymethylketon.



3,0 Keton wurden in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, 0,8 g salzsaures Hydroxylamin und die der Salzsäure entsprechende Menge kohlensaures Natrium hinzugegeben, und die Mischung, die etwas Kochsalz abschied, am Rückflusskühler zwei Stunden gekocht.

Hierauf wurde der Kolbeninhalt unter Umrühren in die vierfache Menge kalten Wassers gegossen, wobei sich das Oxim anfangs milchig, nach längerem Stehen aber krystallinisch abschied. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol weisse Nadeln erhalten, die bei 105° schmolzen. Bei längerer Aufbewahrung nahmen dieselben eine gelbliche Färbung an.

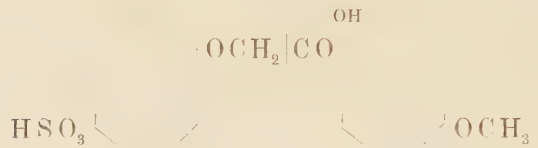
Stickstoffbestimmung.

0,2687 g Substanz gaben bei 760 mm Druck und 16° C. 12,80 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,45 %.	N = 5,55 %.

Anissäure.

Aus der Sulfosäure des Anisylphenoxymethylketon, welche in gleicher Weise wie die Xylylphenoxymethylketonsulfosäure der Oxydation mittels Chamäleonlösung unterworfen wurde, konnte leicht die bei 184° schmelzende und in rhombischen Prismen krystallisierende Anissäure isoliert werden.

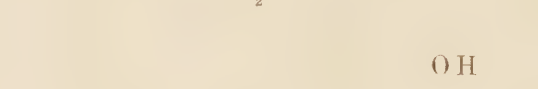


Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1471 g Substanz lieferten 0,3410 g Kohlensäure und 0,0690 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,16 %	C = 63,22 %
H = 5,26 %.	H = 5,21 %.

Oxyphenylphenoxymethylketon.



Obwohl Phenol selbst der Friedel und Crafts'schen Reaktion nicht unterworfen werden kann, ist es doch möglich einen Körper von obiger Constitution darzustellen, und zwar aus dem Anisylphenoxymethylketon durch Abspaltung der Methylgruppe mittels concentrierter Salzsäure.

Die Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5O.CH_2COC_6H_4OCH_3 + HCl$$
$$= C_6H_5O.CH_2CO.C_6H_4.OH + CH_3Cl.$$

5 g Anisylphenoxymethylketon wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrierter Salzsäure zwölf Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 150° C. erhitzt.

Beim Öffnen desselben machte sich ein starker Druck bemerkbar; das ausströmende Gas färbte die Flamme des Bunsenbrenners intensiv grün, ein Beweis, dass die Umsetzung durch Bildung von Chlormethyl vor sich gegangen war.

Der braunschwarze, schmierige Röhreninhalt wurde in nicht zu verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert, und nach darauffolgendem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde über Chlorkalcium getrocknet, der Äther verjagt, und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Hierbei ging bei einem Druck von 40 mm und 116 bis 118° das Phenolphenoxymethylketon als hellbraunes Öl über, das, in eine Kältemischung gebracht, in langen Nadeln erstarrte, sich bei Zimmertemperatur aber wieder verflüssigte.

Mit Wasserdämpfen ist der Körper langsam flüchtig. Eisenchloridlösung färbt die wässerige Lösung desselben blau.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

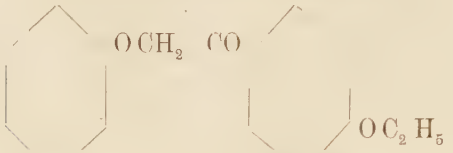
0,2011 g Substanz lieferten 0,5410 g Kohlensäure und 0,0982 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,68 %	C = 73,37 %
H = 5,26 %.	H = 5,43 %.

Wiederholte Versuche, diese Verbindung durch Abspaltung von Wasser mittels Chlorzink und Eisessig, sowie mit Phosphorpentoxyd in ein 2-Oxyphenylcumaron über-

zuführen, fielen negativ aus; es wurde immer das Ausgangsprodukt zurückerhalten.

Phenetylphenoxymethylketon.



30 g Phenoxyessigsäurechlorid, 45 g Phenetol und 30 g trockenes, fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurden in bekannter Weise bei Zimmertemperatur mit einander in Reaktion gebracht.

Das Gemisch, welches eine anfangs orange, später dunkelrote Färbung angenommen hatte, wurde unter Kühlung vorsichtig mit salzsäurehaltigem Wasser zersetzt, und das nunmehr auf der Chloraluminiumlösung schwimmende braungelbe Öl zur Entfernung des überschüssigen Phenetols und des in geringer Menge mitentstandenen Cumaranons der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Der im Kolben verbleibende Rückstand wurde nach dem Erkalten in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, filtriert und mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Äther verdampft und der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen.

Das neugebildete Keton ging als schwach gelbgefärbtes Öl bei 25 mm Druck und 245—248° über und erstarrte in den Vorlagen krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol und Pressen auf Thonplatten konnte der Körper rein erhalten werden.

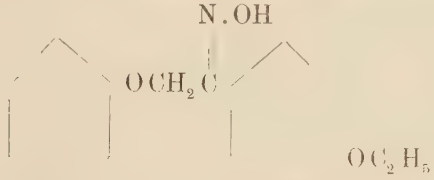
Weisse Nadeln, bei 102° schmelzend, löslich in Äther und heissem Alkohol.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1695 g Substanz lieferten 0,4660 g Kohlensäure und 0,0920 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,00 %	C = 74,98 %
H = 6,25 %.	H = 6,03 %.

Oxim des Phenethylphenoxymethylketon.



Berechnete Mengen gleicher Moleküle Phenetylphenoxymethylketon und Hydroxylaminchlorhydrat wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Soda und etwas Wasser einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Mischung in kaltes Wasser gegossen, wobei sich die Verbindung anfangs milchig, später krystallinisch abschied.

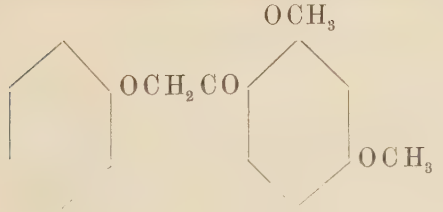
Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol spiessartige Nadeln erhalten, die bei 116° schmolzen.

Stickstoffbestimmung.

0,2250 g Substanz gaben bei 758 mm Druck und 18° C. 10,40 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,17 %.	N = 5,32 %.

Dimethylresorcylphenoxymethylketon.



25 g Phenoxyessigsäurechlorid, 25 g Dimethylresorcin, gelöst in 50 g absolut wasserfreiem Petroläther, und 22 g frisches, trocknes Aluminiumchlorid wurden in bekannter Weise mit einander in Reaktion gebracht. Das anfangs rotgefärbte Gemisch wurde nach der Zersetzung mit salzsäurehaltigem Eiswasser gelb und wurde nunmehr der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Auch hier war im Destillate Bildung von Cumaranon zu beobachten, weshalb der Kolbeninhalt solange mit Wasserdämpfen behandelt wurde, bis eine genommene Probe des Destillates eine wesentliche Veränderung der blauen Fehling'schen Lösung nicht mehr erkennen liess.

Das neugebildete Keton hinterblieb als gelbbraunes Öl, das nach dem Erkalten allmählich zu einer festen, krümlichen Masse erstarrte, die abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, und nach dem Trocknen auf Thontellern wiederholt im Vakuum fraktioniert wurde.

Bei 18 mm Druck und 260—264° ging das Keton über, wurde beim Erkalten aber sofort wieder fest. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohole konnte der neue Körper in farblosen Drusen rein erhalten werden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 118,5° C.

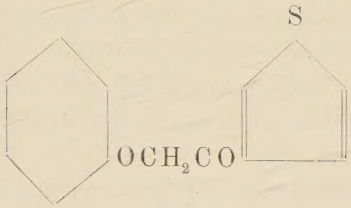
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1890 g Substanz lieferten 0,4882 g Kohlensäure und 0,1010 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,59 %	C = 70,45 %
H = 5,88 %.	H = 5,94 %.

Phenoxyacetylthiophen.

Zuletzt wurde noch der Versuch unternommen, den Thiophenring mit Phenoxyessigsäurechlorid in Reaktion zu bringen, um zu einem Körper von folgender Zusammensetzung zu gelangen:



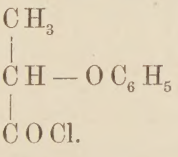
Zu einem Gemisch von 10 g reinem Thiophen, gelöst in 30 g absolut wasserfreiem Petroläther, und 15 g frisch bereitetem, trockenem Aluminiumchlorid wurden nach und nach 20 g Phenoxyacetylchlorid in der früher beschriebenen Weise hinzufliessen gelassen.

Hierbei trat nur geringe Entwicklung von Salzsäuregas ein, weshalb das Reaktionsprodukt noch einige Zeit auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt wurde.

Nach dem Erkalten wurde dasselbe mit salzsäurehaltigem Eiswasser zersetzt, wobei sich ein dickes, dunkelrotbraunes Öl abschied, das schnell zu einer festen, harzigen, Siegellack ähnlichen Masse erstarrte. Der Kolbeninhalt wurde alsdann der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, und dabei ein Destillat erhalten, das Fehlinglösung stark reduzierte.

Durch Aussalzen und Ausäthern desselben war aber nur Cumaranon vom Schmelzpunkt 101 ° zu gewinnen. Auch aus dem hinterbliebenen harzigen, feingepulverten Rückstande, der sich nur in Chloroform löste, war es nicht möglich, ein Phenoxyacetylthiophen zu isolieren.

α-Phenoxypropionsäurechlorid.



70,0 feingepulverte, absolut trockene, durch Einwirkung von α-Brompropionsäure auf Phenolnatrium dargestellte

α-Phenoxypropionsäure vom Schmelzpunkte 118° wurden in einem Rundkolben portionenweise mit 100% frisch bereitetem und trockenem Phosphorpentachlorid vermengt. Sofort trat unter Erwärmung und Verflüssigung der Masse lebhafte Reaktion ein.

Um jedwede Luftfeuchtigkeit vom Reaktionsgemisch fernzuhalten, wurde der Kolben, mit einem Chlorkalciumrohre verschlossen, zwölf Stunden bei Seite gestellt.

Alsdann wurde von noch ungelöst gebliebenem Phosphorpentachlorid durch Glaswolle abfiltriert, und das Filtrat der wiederholten Destillation im Vacuum unterworfen.

Bei 10 mm Druck und 115—117° ging das Phenoxypropionsäurechlorid konstant über.

Es bildet eine farblose, wasserklare, lichtbrechende Flüssigkeit von äusserst unangenehmem Geruch, beim Erwärmen mit Wasser heftig reagierend.

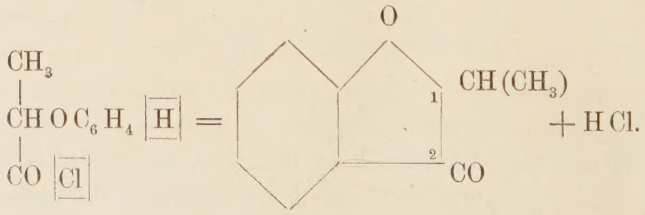
Chlorbestimmung:

0,2015 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius mit conc. HNO_3 und $AgNO_3$ im zugeschmolzenen Rohre 0,1580 g Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,24 %.	Cl = 19,35 %.

1-Methylcumaranon.

Wie aus dem Phenoxyacetylchlorid durch intramolekulare Salzsäureabspaltung Cumaranon resultiert, kann aus dem α-Phenoxypropionsäurechlorid in analoger Weise 1 Methylcumaranon erhalten werden:



20 g Phenoxypropionsäurechlorid, 30 g wasserfreies Benzol und 18 g absolut trockenes Aluminiumchlorid wurden in der beim Cumaranon beschriebenen Weise mit einander in Wechselwirkung gebracht.

Das intensiv dunkelrot gefärbte Reaktionsgemisch wurde vorsichtig unter Kühlung mit Eiswasser zersetzt, wobei sich ein braungelbes Öl auf der Oberfläche der Chloraluminiumlösung abschied.

Durch die ganze Masse wurde Wasserdampf geleitet, welcher ein Öl mitriss, das das Destillat milchig trübte. Letzteres wurde mit Kochsalz ausgesalzen, das Öl in Äther aufgenommen, und über Chorkalcium getrocknet.

Nach dem Verdampfen des Äthers resultierten ca. 2—3,0 einer gelbgefärbten, öligen Flüssigkeit, die alsdann im Vacuum destilliert wurde.

Die bei 40 mm Druck und 163—165° übergehenden Anteile erwiesen sich als 1-Methylcumaranon.

Das Analysenresultat bestätigte genannte Zusammensetzung.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1318 g Substanz lieferten 0,3508 g Kohlensäure und 0,0688 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,97 %	C = 72,58 %
H = 5,41 %.	H = 5,80 %.

Das 1 Methylcumaranon ist ein citronengelbes, leicht bewegliches Öl, besitzt einen an Akazien erinnernden Geruch und reduziert Fehling- und ammoniakalische Silberlösung. Versuche, von dieser Verbindung ein Oxim und ein Hydrazon herzustellen, misslangen; wahrscheinlich verhält sich dieselbe analog einigen ringförmigen Ketonen der Terpenreihe, so dem Fenchenol $C_{10}H_{18}O$, dem Pinol $C_{10}H_{16}O$, dem Cineol $C_{10}H_{18}O$, die ebenfalls nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagieren.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Grossherzoglich Mecklenburgischen Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, sowohl dem Direktor des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, wie insbesondere Herrn Professor Dr. R. Stoermer für die freundliche Überlassung des Themas und das dem Fortgange der Arbeit jeder Zeit gewidmete grosse Interesse, sowie die mannigfachen, wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank abzustatten.